

LIQUID CRYSTAL SEALING RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2003119249
Publication date: 2003-04-23
Inventor: MIZUTA YASUSHI
Applicant: MITSUI CHEMICALS INC
Classification:
- international: *C08G59/17; C08L33/06; C08L63/10; C08L101/00; G02F1/1339; H01L23/29; H01L23/31; C08G59/00; C08L33/00; C08L63/00; C08L101/00; G02F1/13; H01L23/28; (IPC1-7): C08G59/17; C08L33/06; C08L63/10; C08L101/00; G02F1/1339; H01L23/29; H01L23/31*
- european:
Application number: JP20010319140 20011017
Priority number(s): JP20010319140 20011017

Report a data error here

Abstract of JP2003119249

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal sealing resin composition which has solved the conventional problems in the preparation of liquid crystal display panels such as liquid crystal injection time, deterioration in adhesion to glass substrates due to the thermal strain by high temperatures, misregistration, variability of gaps, and oozing from an end-sealing medium at the liquid crystal injection part, and is suited in the liquid crystal dropping system. **SOLUTION:** The liquid crystal sealing resin composition which is used comprises (1) a specified elastomer, (2) a compound having at least one epoxy group and at least one vinyl group per molecule, (3) a (meth)acrylate monomer and/or its oligomer, (4) an epoxy resin, (5) a curing agent, and (6) a photoinitiator.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-119249

(P2003-119249A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 G 59/17		C 0 8 G 59/17	2 H 0 8 9
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	4 J 0 0 2
63/10		63/10	4 J 0 3 6
101/00		101/00	4 M 1 0 9
G 0 2 F 1/1339	5 0 5	G 0 2 F 1/1339	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-319140 (P2001-319140)

(22) 出願日 平成13年10月17日 (2001.10.17)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 水田 康司

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶封止用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】従来の液晶表示パネル作成上の問題点である、液晶注入時間、高温による熱歪から生じるガラス基板の密着性の低下、位置ずれ、ギャップのバラツキ、液晶注入部のエンドシール剤からの染み出し等を解消した、液晶滴下方式に適した液晶封止剤組成物を提供する

【解決方法】(1) 特定のエラストマー、(2) 1分子中にエポキシ基およびビニル基を少なくとも1個以上有する化合物、(3) (メタ) アクリレートモノマーおよび/またはオリゴマー、(4) エポキシ樹脂、(5) 硬化剤、(6) 光開始剤からなる液晶封止用樹脂組成物を使用する。

【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】

- (1) エラストマー 5～30質量%、
 (2) 1分子中にエポキシ基およびビニル基を少なくとも1個以上有する化合物 10～50質量%、
 (3) (メタ)アクリレートモノマーおよび/またはオリゴマー 5～30質量%、
 (4) エポキシ樹脂 5～30質量%、
 (5) 硬化剤 1～20質量%、
 (6) 光開始剤 0.1～5 質量%

からなる液晶封止用樹脂組成物。

【請求項2】 前記エラストマーが粒子状であり、その粒子径が0.1～5μmであることを特徴とする請求項1記載の液晶封止用樹脂組成物。

【請求項3】 前記エラストマーがエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレートと共重合可能な(メタ)アクリルモノマーを共重合して得られるアクリルエラストマーであることを特徴とする請求項1または2に記載の液晶封止用樹脂組成物。

【請求項4】 前記1分子中にエポキシ基およびビニル基を少なくとも1個以上有する化合物が、数平均分子量が400～10000のオリゴマーであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の液晶封止用樹脂組成物。

【請求項5】 前記オリゴマーがグリシジル(メタ)アクリレートをモノマーとして使用した共重合体のグリシジル基を一部(メタ)アクリル酸で変性した共重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の液晶封止用樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項記載の液晶封止用樹脂組成物100質量%中に充填剤を1～50質量%含有することを特徴とする液晶封止用樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一項記載の液晶封止用樹脂組成物をセル基板上に塗布し、液晶を滴下後、対のセル基板を貼り合わせることを特徴とするパネルの製造方法。

【請求項8】 請求項7に記載の液晶パネルの製造方法により作成した液晶表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶封止用樹脂組成物に関するものであり、詳細には低温で硬化が可能である液晶滴下方式に対応可能な液晶封止用樹脂組成物に関するものである。

【0002】

- (1) エラストマー 5～30質量%、
 (2) 1分子中にエポキシ基およびビニル基を少なくとも1個以上有する化合物 10～50質量%、
 (3) (メタ)アクリレートモノマーおよび/またはオリゴマー 5～30質量%、

10※【従来の技術】現在の液晶表示パネルは、貼り合わせを行なう一方のガラス基板上に液晶の注入孔を形成するようにメインシール剤を塗布し、他方のガラス基板を重ね、熱硬化により貼り合わせを行ない、その後、真空中にて液晶の注入孔より液晶を注入し、液晶注入部を紫外線硬化型エンドシール剤により封止を行なう方法により作成される。

【0003】上記の液晶表示パネルの作成方法は、液晶を注入する工程時間が長い点、熱硬化する際の150℃前後の高温による熱歪でガラス基板の密着性の低下、位置ずれ、ギャップのバラツキ、液晶注入部のエンドシール剤からの染み出しが生じるなどの問題点がある。

【0004】これら解決する方法として、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを主成分とする光硬化型のアクリル系接着剤、光硬化型のエポキシ系接着剤、ノボラック型エポキシ樹脂の部分アクリル化物または部分メタクリル化物を主成分とする光硬化と熱硬化を併用するものが提案されている。これら光硬化型封止剤は液晶滴下方式のシール剤として光の照射により常温・短時間で硬化してパネル作成の工程時間が短縮でき、液晶用ガラス基板が速やかに固定されるため、上記の熱硬化型エポキシ樹脂を用いたパネル作成方法の問題点が解消される。

【0005】しかし、本来要求される接着性および高温高湿下に長時間放置した場合の接着信頼性、液晶の電気光学特性の維持、配向乱れを起こさない等の要求に関しては満足する物性は得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、液晶滴下方式封止剤として最適な組成物を選択し、更に、組成比を最適化することにより高品位の液晶表示パネルを短時間で作製して上記の問題点を解決する封止剤組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、本発明の問題点を解決するために検討を行なった結果、

(4) エポキシ樹脂

(5) 硬化剤

(7) 光開始剤

からなる液晶封止用樹脂組成物を使用することにより上記問題を解決した。

【0008】さらに、好ましくは前記エラストマーが粒子状であり、その粒子径が0.1～5μmであり、そのエラストマーがエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレートと共重合可能な(メタ)アクリルモノマーを共重合して得られるエラストマーであり、1分子中にエポキシ基およびビニル基少なくとも1個以上有する化合物が好ましくはエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレートである液晶封止用樹脂組成物を使用することにより、より一層の良結果を得ることに成功した。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明で使用する封止樹脂組成物に関して詳細に説明する。本発明で使用する

(1) エラストマーに関して説明する。本発明で使用するエラストマーは特に限定されるものではないが、好ましくはエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレートと共重合可能なアクリルモノマーと共重合して得られる球状エラストマーを使用する。

【0010】本発明で使用するエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレートと共重合可能なアクリルモノマーと共重合して得られるエラストマーは、封止樹脂が硬化した後に樹脂層の中にエラストマーが均一に分散している、いわゆる海/島構造をとる。

【0011】このエラストマー粒子の分散の方法としては、エポキシ樹脂に分散してもよく、あるいは、エポキシ樹脂に溶解したのち硬化時に析出させてもよい。エポキシ樹脂とのグラフト共重合体の存在下でエラストマーを生成させる方法でもよい。好ましくは、エポキシ樹脂とのグラフト共重合体、エポキシ樹脂とのグラフト共重合体の存在下でエラストマーを生成させる方法等のエラストマーの粒径を制御し易い方法がよい。これらの方法は、エラストマーとエポキシ樹脂界面に相互作用を有して安定に分散している方法である。エラストマーとエポキシ樹脂界面に相互作用を有しないと硬化後に凝集しやすく、高度の信頼性を保持しにくい。また、エラストマーは適度に架橋しているので硬化による応力によってもエラストマー粒子が変形等しにくく、一層よい。

【0012】本発明で使用するエラストマーの粒径としては、平均粒径が0.1～5μm、好ましくは0.2～2μmの粒子で分散している、いわゆる、海/島構造をとることができるエラストマーがよい。平均粒径が0.1μm以上とすることにより塗布作業性を保持し、

5～30質量%、

1～20質量%、

0.1～5 質量%

5μm以下とすることにより高い接着信頼性が得られる。エラストマーの使用量は、5～20質量%が好ましい。5質量%以上使用することにより高い接着信頼性を発現し、20質量%以下にすることにより塗布適性を確保する。

【0013】本発明で使用する(2)1分子中にエポキシ基およびビニル基を少なくとも1個以上有する化合物について説明する。本発明で使用する(2)1分子中にエポキシ基およびビニル基を少なくとも1個以上有する化合物は、グリシジル(メタ)アクリレートとモノマーとして使用した共重合体のグリシジル基を一部(メタ)アクリル酸で変性した化合物などの使用も可能であるが、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0014】エポキシ樹脂としては、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であること以外は特に限定されない。以下具体例を挙げて説明する。

【0015】例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリン等で代表される多価アルコール類とエピクロロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテル化合物、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等で代表される芳香族ジオール類およびそれらをエチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコール変性したジオール類とエピクロロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物、アジピン酸、イタコン酸などで代表される脂肪族ジカルボン酸とエピクロロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエステル化合物、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等で代表される芳香族ジカルボン酸とエピクロロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエステル化合物、ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物または芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物、その他、脂環式多価グリシジルエーテル化合物、ポリエチレンジアミン等で代表される脂肪族ジアミンとエピクロロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジリアミン化合物、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミン等で代表される芳香族ジアミンとエピクロロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジリアミン化合物、ヒダントインならびにその誘導体とエピクロロヒドリン

との反応で得られたヒダントイン型多価グリシジル化合物、フェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとから誘導されたノボラック樹脂、ポリアルケニルフェノールやそのコポリマー等で代表されるポリフェノール類とエピクロヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価グリシジルエーテル化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソブレン等のエポキシ化ジエン重合体、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノカーボネート、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル等が具体的な例として挙げられる。

【0016】これらエポキシ樹脂は、分子蒸留法等により高純度化を行なっているものを使用することが好ましい。

【0017】これらの中から選ばれるエポキシ樹脂を使用してエポキシ基1当量に対して0.4~0.9当量の(メタ)アクリル酸を塩基性触媒下で反応させることにより部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂が得られる。

【0018】これらエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレートは、部分(メタ)アクリル化していることによりエポキシ樹脂との相溶が高くなり、高い接着信頼性が得られる。これらエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレートの使用量は、液晶封止用樹脂組成物中10~50質量%である。10質量%以上の使用で、高い接着信頼性を発現して50%以下とすることにより高温高湿信頼性を発現する。

【0019】本発明に用いられる(3)アクリレートモノマーおよび/またはオリゴマーに関して説明する。本発明で使用する(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはオリゴマーは特に限定されず、公知の材料を使用することが可能である。具体的に例えば以下のものが挙げられる。

【0020】単官能(メタ)アクリレートとしては例えば、置換基としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシエチル基、ブトキシエチル基、フェノキシエチル基、ノニルフェノキシエチル基、テトラヒドロフルフリル基、グリシジル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、ノニルフェノキシエチルテトラヒドロフルフリル基、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、ジシクロペンテニロキシエチル基を有する(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0021】多官能(メタ)アクリレートとしては例えば、1, 3-ブチレンジグリコール、1, 4-ブタンジオ

ール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレンジグリコール、ポリエチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、ポリプロピレンジグリコール等のジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA 1モルに2モルのエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオール、ジ又はトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA 1モルに4モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート/トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート/ジベンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート/カプロラクトン変性トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート、アルキル変性ジベンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジベンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート/ヒドロキシビバリン酸、ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート/エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性アルキル化リン酸(メタ)アクリレート等があげられる。

【0022】また、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド又はN-ヒドロキシエチルアクリルアミド及びそれらのアルキルエーテル化合物等も使用できる。

【0023】更に、重合性モノマーと同様に併用できるものとしては、重合性オリゴマーとして公知慣用のポリエステルポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテルポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテルエステルポリウレタン(メタ)アクリレート、エポキシポリ(メタ)アクリレート等がある。

【0024】これら(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはオリゴマーは、分子蒸留法等により高純度化を行なっているものを使用することが好ましい。

【0025】これらの中から選ばれる(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはオリゴマーの使用量は液晶

封止用樹脂組成物中5～30質量%である。5質量%以上の使用で、光重合活性が高くなり30%以下とすることにより接着信頼性を発現する。

【0026】本発明で使用する(4)エポキシ樹脂に関して説明する。本発明で使用するエポキシ樹脂は特に限定されず、公知の材料を使用することが可能である。具体的に例えば以下のものが挙げられる。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリン等で代表される多価アルコール類とエピクロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテル化合物、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等で代表される芳香族ジオール類およびそれらをエチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコール変性したジオール類とエピクロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物、アジピン酸、イタコン酸などで代表される脂肪族ジカルボン酸とエピクロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジレステル化合物、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等で代表される芳香族ジカルボン酸とエピクロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジレステル化合物、ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物または芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物、その他、脂環式多価グリシジルエーテル化合物、ポリエチレンジアミン等で代表される脂肪族ジアミンとエピクロヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジリアミン化合物、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミン等で代表される芳香族ジアミンとエピクロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジリアミン化合物、ヒダントインならびにその誘導体とエピクロヒドリンとの反応で得られたヒダントイン型多価グリシジル化合物、フェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとから誘導されたノボラック樹脂、ポリアルケニルフェノールやそのコポリマー等で代表されるポリフェノール類とエピクロヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価グリシジルエーテル化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソブレン等のエポキシ化ジエン重合体、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノールカーボネート、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル等が具体的な例として挙げられる。

【0027】これらエポキシ樹脂は、分子蒸留法等により高純度化を行なっているものを使用することが好まし

い。これらの中から選ばれるエポキシ樹脂の使用量は液晶封止用樹脂組成物中5～30質量%である。5質量%以上の使用で接着信頼性が向上し、30%以下とすることにより光照射による硬化性が高くなる。

【0028】本発明で使用する(5)硬化剤に関して説明する。本発明で使用する硬化剤は、熱潜在性硬化剤であれば特に限定されない。具体的に例えば、有機酸ジヒドライド化合物、イミダゾールおよびその誘導体、ジシアンジアミド、芳香族アミン類等が挙げられる。これら硬化剤の使用量は液晶封止剤組成物中1質量%～20質量%である。1質量%以上とすることにより高温高湿条件下の接着信頼性が発現され、20質量%以下とすることによりポットライフを維持することが可能である。

【0029】本発明で使用する(6)光開始剤に関して説明する。本発明で使用する光開始剤は、特に限定されず、公知の材料を使用することが可能である。具体的に例えば以下のものが挙げられる。

【0030】具体的に例えば、ベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等を挙げることができる。

【0031】これらの使用量は液晶封止剤組成物中0.1質量%～5質量%である。0.1質量%以上とすることにより光照射による硬化性を与え、5質量%以下とすることにより硬化物質の吸湿性を抑えることができる。

【0032】本発明は上述の各成分に以外に必要に応じて充填剤、カップリング剤、イオントラップ剤、イオン交換剤等の添加剤を使用することができる。

【0033】充填剤は、粘性調整、硬化物の熱応力低減等を目的として使用することが可能である。使用する無機充填剤は公知の無機化合物の中から選択することができる。特に制約は無く、具体的に例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等である。無機充填剤の粒子径は、セルギャップ特性に影響を与えない範囲であれば特に制限はないが、好ましくは2μm以下のものを使用することができる。無機充填剤の使用量は、1質量%～40質量%である。1質量%以上とすることにより熱応力低減効果が発現し、40質量%以下にすることにより作業適性粘度に抑えることができる。本発明の樹脂組成物は、均一混合することが必要であるため、3本ロールを用いて十分に混練して封止樹脂中に気泡の発生の無いように十分に脱泡することにより液晶封止用樹脂組成物を得る。

【0034】上記のようにして得られた液晶封止用樹脂組成物を液晶表示装置の作製に用いられる。その使用方

法の一例を説明する。予め設定したギャップ幅のスペーサーを該液晶封止用樹脂組成物の混合する。対になるガラス基板を用い、一方のガラス基板上に該液晶封止用樹脂組成物をディスペンサーにて枠型に塗布する。パネル内部容量に相当する液晶材料をその枠内に精密に滴下する。他方のガラスを対向させ貼り合わせ後、加圧下で紫外線を1000~6000mJの量を照射してガラス基板を貼り合わせる。さらにその後、無加圧のまま120℃の温度で1時間加熱して充分に硬化して液晶パネルを形成する。

【0035】

【実施例】以下、代表的な実施例により本発明を詳細に説明する。

【合成例1】 エラストマーの合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた1000mlの四つ口フラスコを用意し、分子内に2ケのエポキシ基を持つビスフェノールF型エポキシ樹脂（エピクロン830S・大日本インキ化学工業（株）製）600g、メタアクリル酸12g、トリエタノールアミン1g、トルエン50gを加え、乾燥エアにてバブリング下、110℃で5時間反応させ二重結合を導入した。次にこれにブチルアクリレート20g、グリシジルメタクリレート20g、ジビニルベンゼン1g、アゾビスメチルバレロニトリル1g、アゾビスイソブチロニトリル2gを加え70℃3時間、更に90℃で1時間重合させてエラストマーを合成した。

【0036】【合成例2】 エポキシアクリレートの合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコを用意しビスフェノールA型エポキシ樹脂：エピクロンEXA850CRP〔大日本インキ化学工業（株）製〕を200g、メタクリル酸：50g、トリエタノールアミン0.2gを混合し、乾燥エアにてバブリング下、110℃5時間加熱攪拌してエポキシアクリレートを得た。

【0037】【実施例1】合成例1で得られたエラストマー、合成例2で得られたエポキシアクリレート、ビスフェノールA変性ジメタクリレート、エピクロン850S、CR805、アミキュアーVDH、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、KBM-403〔シランカップリング剤：信越化学工業（株）製〕を表1〔表1〕に記した配合量にてダルトンミキサーで混合後、3本ロールを用いて充分に混練して粘度150MPa・sの液晶封止用樹脂組成物（S-1）を得た。このS-1

を使用して以下の液晶封止材料としての評価を実施した。

【0038】1 ポットライフ

液晶封止用樹脂組成物（S-1）の25℃の粘度を測定してその値を基準とする。S-1をポリエチレン製容器中に入れ、密閉し-10℃一定条件にて保管する。30日経過後、同じ条件で粘度を測定してその増加率により判定した。

○：10%未満

△：10%以上50%未満

×：50%以上

【0039】2 塗布適性

液晶封止用樹脂組成物（S-1）を10ccのシリンジに充填した後、脱泡を行なった。ディスペンサー（ショットマスター：武蔵エンジニアリング製）にて描画を行なった。塗布条件は、毎秒4cmの塗布スピードで行なった。以下の判定基準で優劣を判断した。

○：染み出し、糸曳きが無く、外観も良好であった

△：染み出し、糸曳きはないが、外観が不良であった。

×：染み出し、糸曳きが発生して塗布適性が著しく劣る。

【0040】3 接着強度

液晶封止用樹脂組成物（S-1）1gをディスペンサー（ショットマスター：武蔵エンジニアリング製）にて無アルカリガラス上に描画を行なった。対になるガラス基板とアライメントした後、ギャップが5μmになるまで加圧した。2000mJの紫外線照射によりギャップを固定した後120℃1時間の加熱により貼り合わせを完了した。24時間、25℃湿度50%の恒温槽にて保管後、ピール強度を引張り試験装置（インテスコ製）にて測定した。

【0041】4 液晶パネルの電気特性評価

TFT（薄膜トランジスタ）液晶表示用セルを上記と同じ方法により作製し60℃、95%RHの条件下で1000時間の高温・高湿動作試験を行い、試験後の電圧保持率を測定した。

【0042】【実施例2～実施例6】表1〔表1〕に示した材料と配合量にて試験を実施した結果を表2〔表1〕に示した。

【0043】【比較例1～比較例6】比較に表1〔表1〕に示した材料と配合量にて試験を実施した結果を表2〔表1〕に示した。

【0044】

〔表1〕

表1

組成物	実施例								比較例							
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	O-1	O-2	O-3	O-4	O-5	O-6	O-7	O-8
(1)アクリルゴム	10	20	30	10	15	10	10	10	-	20	12.5	35	10	11.5	-	-
(2)エポキシタクリレート	25	20	15	15	5	5	25	25	30	-	25	20	55	25	-	-
(3)シアクリレートモノマー	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	12.5	-	7.5	7.5	12.5	-	-
(4)エポキシ樹脂	15	10	5	25	30	30	15	15	20	25	20	10	5	12.5	-	-
(5)充填剤	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	10	5	10	-	-
(6)硬化剤	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	-	-
(7)光開始剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	-
(8)シランカップリング剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-

(1)合成例1 (2)合成例2 (3)NKエスデルBPPE-500 (新中村化学製) (4)エピクロン850CRP(大日本インキ製) (5)バイカロックSCR-10 (バイコウスキー) (6)アミキュアVDH(味の素製) (7)イルガキュア184(チバ/スベンヤリティーケミカル製) (8)KEIM-403(信越化学工業製)

表2

評価内容	実施例								比較例							
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	O-1	O-2	O-3	O-4	O-5	O-6	O-7	O-8
(1)ポットライフ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
(2)塗布適性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
(3)接着強度	4.5	4.0	3.7	4.2	4.0	3.7	2.0	2.5	2.0	2.5	1.5	2.3	1.2	2.5	-	-
(4)電気特性評価 電圧保持率	98%	97%	97%	98%	94%	95%	86%	85%	86%	76%	97%	87%	92%	76%	-	-

【0045】

【発明の効果】本発明の液晶封止用樹脂組成物を使用することにより、本来の液晶封止材料に要求される接着性および高温高湿下に長時間放置した場合の接着信頼性、*

*液晶の電気光学特性の維持、配向乱れを起こさない等の特性を維持したまま液晶滴下方式に対応可能となり、液晶パネル製造工程を短縮できコストダウンが可能になる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H01L 23/29
23/31

識別記号

F I
H01L 23/30

テマード(参考)
C

F ターム(参考) 2H089 MA04Y NA22 NA37 NA43
NA48 NA53 PA19 QA03 QA11
QA12 QA13 TA06
4J002 BG042 CD191 CD201 DE106
DE116 DE136 DE146 DE186
DE236 DG056 DJ006 DJ016
DJ026 DJ036 DJ046 DJ056
DL006 FD016 GP00 GQ00
4J036 AA01 AA04 AB01 AB02 AB07
AD08 AD21 AF06 AG03 AG06
AG07 AH05 AH07 AK03 AK09
AK10 AK11 CA21 DB06 EA03
EA04 FA02 FA05 FA06 FB07
HA02 JA07
4M109 AA01 CA04 EA02 EB02 GA10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-119249

(43)Date of publication of application : 23.04.2003

(51)Int.Cl.

C08G 59/17
C08L 33/06
C08L 63/10
C08L101/00
G02F 1/1339
H01L 23/29
H01L 23/31

(21)Application number : 2001-319140

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 17.10.2001

(72)Inventor : MIZUTA YASUSHI

(54) LIQUID CRYSTAL SEALING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal sealing resin composition which has solved the conventional problems in the preparation of liquid crystal display panels such as liquid crystal injection time, deterioration in adhesion to glass substrates due to the thermal strain by high temperatures, misregistration, variability of gaps, and oozing from an end-sealing medium at the liquid crystal injection part, and is suited in the liquid crystal dropping system. SOLUTION: The liquid crystal sealing resin composition which is used comprises (1) a specified elastomer, (2) a compound having at least one epoxy group and at least one vinyl group per molecule, (3) a (meth)acrylate monomer and/or its oligomer, (4) an epoxy resin, (5) a curing agent, and (6) a photoinitiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

(1) An elastomer The compound which has an epoxy group and at least one or more vinyl groups in five to 30 mass %, and (2) 1 molecule Ten to 50 mass %, (3) (meta) acrylate monomer and/or oligomer Five to 30 mass %, (4) epoxy resins Five to 30 mass %, (5) curing agents One to 20 mass %, (6) photoinitiators 0.1-5 Resin constituent for the liquid crystal closures which consists of mass %.

[Claim 2] The resin constituent for the liquid crystal closures according to claim 1 characterized by for said elastomer being a particle-like and the particle diameter being 0.1-5 micrometers.

[Claim 3] The resin constituent for the liquid crystal closures according to claim 1 or 2 characterized by being the acrylic elastomer obtained by copolymerizing the acrylic monomer from which said elastomer reacts and is obtained in an epoxy resin and an acrylic acid (meta), and in which epoxy (meta) acrylate and copolymerization are possible (meta).

[Claim 4] The resin constituent for the liquid crystal closures according to claim 1 to 3 with which the compound which has an epoxy group and at least one or more vinyl groups in said 1 molecule is characterized by number average molecular weight being the oligomer of 400-10000.

[Claim 5] The resin constituent for the liquid crystal closures according to claim 1 to 4 characterized by being the copolymer which denaturalized with the acrylic acid a part (meta) about the glycidyl group of the copolymer with which said oligomer used glycidyl (meta) acrylate as a comonomer.

[Claim 6] The resin constituent for the liquid crystal closures characterized by doing 1-50 mass % content of a bulking agent into resin constituent 100 mass % for the liquid crystal closures of claim 1-5 given in any 1 term.

[Claim 7] The manufacture approach of the panel characterized by applying the resin constituent for the liquid crystal closures of claim 1-6 given in any 1 term on a cel substrate, and sticking a pair of cel substrate after dropping liquid crystal.

[Claim 8] The liquid crystal display panel created by the manufacture approach of a liquid crystal panel according to claim 7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resin constituent for the liquid crystal closures which can respond to the liquid crystal dropping method which can be hardened at low temperature about the resin constituent for the liquid crystal closures at a detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] A current liquid crystal display panel applies the Maine sealing compound so that while may perform lamination and the injected hole of liquid crystal may be formed on a glass substrate, it piles up the glass substrate of another side, performs lamination according to heat curing, and pours in liquid crystal from the injected hole of liquid crystal in a vacuum after that, and the liquid crystal impregnation section is created by the approach an ultraviolet curing mold and a sealing compound perform the closure.

[0003] The creation approach of the above-mentioned liquid crystal display panel oozes from the fall of the adhesion of a glass substrate, a location gap, the variation of a gap, and the end sealing compound of the liquid crystal impregnation section by the point that the process time amount which pours in liquid crystal is long, and the thermal strain by the elevated temperature before and behind 150 ° at the time of heat-hardening, and has troubles, like ** arises.

[0004] What uses together the photo-curing which uses as a principal component the partial acrylic ghost or partial methacrylic ghost of the acrylic adhesives of the photo-curing mold which uses acrylic ester or methacrylic ester as a principal component, the epoxy system adhesives of a photo-curing mold, and a novolak mold epoxy resin as an approach of these-solving, and heat curing is proposed. Since these photo-curing mold encapsulant is hardened in ordinary temperature and a short time by the exposure of light as a sealing compound of a liquid crystal dropping method, and can shorten the process time amount of panel creation and the glass substrate for liquid crystal is fixed promptly, the trouble of the panel creation approach using the above-mentioned heat-curing mold epoxy resin is canceled.

[0005] However, the physical properties it is satisfied with the bottom of the adhesive property originally demanded and high-humidity/temperature of physical properties about the demand of not causing maintenance of the adhesion dependability at the time of carrying out long duration neglect and the electro-optics property of liquid crystal and orientation turbulence are not acquired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the encapsulant constituent which chooses the constituent optimal as liquid crystal dropping method encapsulant, produces a high-definition liquid crystal display panel by optimizing a presentation ratio further for a short time, and solves the above-mentioned trouble.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may solve the trouble of this invention, as a result of inquiring, (1) elastomer The compound which has an epoxy group and at least one or more vinyl groups in five to 30 mass %, and (2) 1 molecule Ten to 50 mass %, (3) (meta) acrylate monomer, and/or oligomer Five to 30 mass %, (4) epoxy resins Five to 30

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/02/02

which are represented with bisphenol A, Bisphenol S, Bisphenol F, bisphenol A D, etc. Ethylene glycol. The aromatic series multiple-valued glycidyl ether compound obtained at the reaction with the diols and epichlorohydrin which carried out alkylene glycol denaturation, such as propylene glycol. The aliphatic multi-charged glycidylester compound obtained at the reaction of the aliphatic series dicarboxylic acid and epichlorohydrin which are represented with an adipic acid, an itaconic acid, etc. The aromatic series multiple-valued glycidyl ester compound obtained at the reaction of the aromatic series dicarboxylic acid and epichlorohydrin which are represented with isophthalic acid, a terephthalic acid, pyromellitic acid, etc. The aliphatic series multiple-valued glycidyl ether ester compound or aromatic series multiple-valued glycidyl ether ester compound obtained at the reaction of a hydroxy dicarboxylic acid compound and epichlorohydrin. In addition, the aliphatic series multiple-valued glycidyl amine compound obtained at the reaction of the aliphatic series diamine and epichlorohydrin which are represented with an alicyclic multiple-valued glycidyl ether compound, polyethylene diamine, etc. The aromatic series multiple-valued glycidyl amine compound obtained at the reaction of the aromatic series diamine and epichlorohydrin which are represented with diamino diphenylmethane, an aniline, meta-xylylene diamine, etc. The hydantoin mold multiple-valued glycidyl compound obtained at the reaction of hydantoin, and its derivative and epichlorohydrin. The novolak resin guided from a phenol or cresol, and formaldehyde. The novolak mold multiple-valued glycidyl ether compound obtained at the reaction with the polyphenol and epichlorohydrin which are represented with the poly alkyl phenol, its copolymer, etc. Epoxidation diene polymers, such as epoxidation polybutadiene and epoxidation polyisoprene, 3, the 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl -3, 4-epoxy-6-methylcyclohexane carbonate, the screw (2, 3-epoxy cyclopentyl) ether, etc. are mentioned as a concrete example.

[0016] As for these epoxy resins, it is desirable to use what is performing high grade-ization by the molecular distillation method etc.

[0017] A partial (meta) acrylic-ized epoxy resin is obtained by making a 0.4-0.9Eq acrylic acid (meta) react under a basic catalyst to 1Eq of epoxy groups using the epoxy resin chosen from these.

[0018] When the epoxy (meta) acrylate reacted and obtained has formed these epoxy resins and an acrylic acid (meta) into a partial (meta) acrylic, compatibility with an epoxy resin becomes high and high adhesion dependability is acquired. The amount of the epoxy (meta) acrylate used reacted and obtained in these epoxy resins and an acrylic acid (meta) is ten to 50 in resin constituent mass for the liquid crystal closures. High-humidity/temperature dependability is discovered by discovering high adhesion dependability and considering as 50% or less by the use more than 10 mass %.

[0019] (3) acrylate monomer and/or oligomer which are used for this invention are explained. It is possible for especially the acrylate (meta) monomer and/or oligomer that are used by this invention not to be limited, but to use a well-known ingredient. The following are mentioned concretely.

[0020] As monofunctional (meta) acrylate, as a substituent, a methyl group, An ethyl group, a propyl group, butyl, an amyl group, a 2-ethylhexyl radical, An octyl radical, a nonyl radical, the dodecyl, a hexadecyl radical, an octadecyl radical, A cyclohexyl radical, benzyl, a methoxy ethyl group, a butoxy ethyl group, A phenoxy ethyl group, a nonylphenoxyethyl radical, a tetrahydrofurfuryl radical, A glycidyl group, 2-hydroxyethyl radical, 2-hydroxypropyl radical, A 3-chloro-2-hydroxypropyl radical, a dimethylaminoethyl radical, A diethylaminoethyl radical, a nonylphenoxyethyl tetrahydrofurfuryl radical, a caprolactone denaturation tetrahydrofurfuryl radical, The acrylate which has an isobornyl radical, a dicyclopentanyl radical, a JISHIKURO pentylenyl radical, and a dicyclopentenyl ether radical (meta) is mentioned.

[0021] As polyfunctional (meta) acrylate, for example, 1, 3-butylene glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, 1,8-octanediol, 1, 9-nonane diol, trichlorodecane dimethanol, ethylene glycol, Diacrylate, such as a polyethylene glycol, propylene glycol, and a polypropylene glycol. The di(meth)acrylate of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, The di(meth)acrylate of the diol which added and obtained ethyleneoxide or propylene oxide four mols or more to one mol of neopentyl glycol, The di(meth)acrylate of the

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/02/02

mass %, (5) curing agents One to 20 mass % (7) photoinitiators 0.1-5 The above-mentioned problem was solved by using the resin constituent for the liquid crystal closures which consists of mass %.

[0008] Furthermore, said elastomer is a particle-like preferably and the particle diameter is 0.1-5 micrometers. It is the elastomer obtained by copolymerizing the acrylic monomer from which the elastomer reacts and is obtained in an epoxy resin and an acrylic acid (meta), and in which epoxy (meta) acrylate and copolymerization are possible (meta), the inside of 1 molecule — an epoxy group and a vinyl group — by using the resin constituent for the liquid crystal closures with which the compound which it has one or more pieces reacts, and is preferably obtained in an epoxy resin and an acrylic acid (meta) and which is an epoxy (meta) ata chestnut rate, even if few it succeeded in obtaining much more right result.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the closure resin constituent used by this invention is explained to a detail. (1) elastomer used by this invention is explained. Although especially the elastomer used by this invention is not limited, it uses the spherical elastomer obtained by copolymerizing an epoxy resin and an acrylic acid (meta) preferably with the epoxy (meta) acrylate and the acrylic monomer which can be copolymerized reacted and obtained.

[0010] After closure resin hardens the elastomer obtained by copolymerizing the epoxy resin and the acrylic acid (meta) which are used by this invention with the epoxy (meta) acrylate and the acrylic monomer which can be copolymerized reacted and obtained, it takes the so-called sea / island structure which the elastomer is distributing to homogeneity in a resin layer.

[0011] After distributing to an epoxy resin or dissolving in an epoxy resin as the approach of distribution of this elastomer particle, you may make it deposit at the time of hardening. The approach of making an elastomer generating under existence of a graft copolymer with an epoxy resin may be used. The approach of being easy to control the particle size of elastomers, such as an approach of making an elastomer generating by the bottom of existence of a graft copolymer with an epoxy resin and a graft copolymer with an epoxy resin preferably is good. These approaches are approaches which have the interaction in the elastomer and the epoxy resin interface, and are distributed to stability. If it does not have an interaction in an elastomer and an epoxy resin interface, it will be easy to condense after hardening and will be hard to hold advanced dependability. Moreover, since the bridge is constructed moderately, an elastomer particle cannot carry out deformation etc. easily due to the stress by hardening, and an elastomer is much more good.

[0012] Mean particle diameter as a particle size of the elastomer used by this invention The elastomer which can take the 0.1-5 the sea / the micrometers of the so-called island structures currently preferably distributed by the 0.2-2-micrometer particle is good. When mean particle diameter sets to 0.1 micrometers or more, spreading workability is held and high adhesion dependability is acquired by being referred to as 5 micrometers or less. The amount of the elastomer used has desirable 5 - 20 mass %. By using it more than 5 mass %, high adhesion dependability is discovered and spreading fitness is secured by carrying out to below 20 mass %.

[0013] The compound which has an epoxy group and at least one or more vinyl groups in (2) 1 molecule used by this invention is explained. Although the use which is the compound which denaturated with the acrylic acid a part (meta) about the glycidyl group of the copolymer used for the compound which has an epoxy group and at least one or more vinyl groups for glycidyl (meta) acrylate into (2) 1 molecule used by this invention, having made it into the comonomer is also possible, the epoxy (meta) acrylate reacted and obtained in an epoxy resin and an acrylic acid (meta) is desirable.

[0014] It is not limited especially except being the epoxy resin which has two or more epoxy groups as an epoxy resin. An example is given and explained below.

[0015] For example, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, A polyethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, Polyalkylene glycols, such as tripropylene glycol and a polypropylene glycol A dimethylol propane, trimethylol propane, spiroglycol, The aliphatic series multiple-valued glycidyl ether compound obtained at the reaction with the polyhydric alcohol and epichlorohydrin which are represented with a glycerol etc. The aromatic series diols and them

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/02/02

diol which added and obtained two-mol ethyleneoxide or propylene oxide to one mol of bisphenol A, JI or Tori (meta) acrylate of triol which added and obtained ethyleneoxide or propylene oxide three mols or more to one mol of trimethylol propane. The di(meth)acrylate/tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate tri(meth)acrylate of the diol which added and obtained ethyleneoxide or propylene oxide four mols or more to one mol of bisphenol A, TORIMECHI roll pro pantny (meta) acrylate, Pori (meta) acrylate / caprolactone denaturation tris [(meta) acryloxyethyl] isocyanurate of pen TAERSURTORUTORI (meta) acrylate / dipentaerythritol, The Pori (meta) acrylate of alkyl denaturation dipentaerythritol, The Pori (meta) acrylate / hydroxy pivalate of caprolactone denaturation dipentaerythritol, Neopentyl glycol diacrylate, caprolactone denaturation hydroxy pivalate neopentylglycol acrylate / ethyleneoxide denaturation phosphoric-acid (meta) acrylate, ethyleneoxide denaturation alkylation phosphoric-acid (meta) acrylate, etc. are raised.

[0022] Moreover, an N-vinyl-2-pyrrolidone, acryloyl morpholine, a vinyl imidazole, N-vinyl caprolactam, vinyl acetate, an acrylic acid (meta), acrylamide (meta), N-hydroxymethyl acrylamide or N-hydroxyethyl acrylamides, those alkyl ether compounds, etc. can be used.

[0023] Furthermore, the polyester poly (meta) acrylate of well-known common use, polyether poly (meta) acrylate, polyether ester polyurethane (meta) acrylate, epoxy poly (meta) acrylate, etc. are one of those can be used together like a polymerization nature monomer as polymerization nature oligomer.

[0024] As for these (meta) acrylate monomer and/or oligomer, it is desirable to use what is performing high grade-ization by the molecular distillation method etc.

[0025] The amount of the acrylate monomer chosen from these (meta) and/or the oligomer used is five to 30 in resin constituent mass for the liquid crystal closures. Adhesion dependability is discovered by photopolymerization activity's becoming high and considering as 30% or less by the use more than 5 mass %.

[0026] (4) epoxy resins used by this invention are explained. It is possible for especially the epoxy resin used by this invention not to be limited, but to use a well-known ingredient. The following are mentioned concretely. For example, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, A polyethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, Polyalkylene glycols, such as tripropylene glycol and a polypropylene glycol A dimethylol propane, trimethylol propane, spiroglycol, The aliphatic series multiple-valued glycidyl ether compound obtained at the reaction with the polyhydric alcohol and epichlorohydrin which are represented with a glycerol etc. The aromatic series diols and them which are represented with bisphenol A, Bisphenol S, Bisphenol F, bisphenol A D, etc. Ethylene glycol. The aromatic series multiple-valued glycidyl ether compound obtained at the reaction with the diols and epichlorohydrin which carried out alkylene glycol denaturation, such as propylene glycol. The aliphatic multi-charged glycidylester compound obtained at the reaction of the aliphatic series dicarboxylic acid and epichlorohydrin which are represented with an adipic acid, an itaconic acid, etc. The aromatic series multiple-valued glycidyl ester compound obtained at the reaction of the aromatic series dicarboxylic acid and epichlorohydrin which are represented with isophthalic acid, a terephthalic acid, pyromellitic acid, etc. The aliphatic series multiple-valued glycidyl ether ester compound or aromatic series multiple-valued glycidyl ether ester compound obtained at the reaction of a hydroxy dicarboxylic acid compound and epichlorohydrin. In addition, the aliphatic series multiple-valued glycidyl amine compound obtained at the reaction of the aliphatic series diamine and epichlorohydrin which are represented with an alicyclic multiple-valued glycidyl ether compound, polyethylene diamine, etc. The aromatic series multiple-valued glycidyl amine compound obtained at the reaction of the aromatic series diamine and epichlorohydrin which are represented with diamino diphenylmethane, an aniline, meta-xylylene diamine, etc. The hydantoin mold multiple-valued glycidyl compound obtained at the reaction of hydantoin, and its derivative and epichlorohydrin. The novolak resin guided from a phenol or cresol, and formaldehyde. The novolak mold multiple-valued glycidyl ether compound obtained at the reaction with the polyphenol and epichlorohydrin which are represented with the poly alkyl phenol, its copolymer, etc. Epoxidation diene polymers, such as epoxidation polybutadiene and epoxidation polyisoprene, 3, the 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl -3, 4-epoxy-6-methylcyclohexane carbonate, the screw (2, 3-epoxy cyclopentyl) ether, etc. are mentioned as a concrete example.

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/02/02

[0027] As for these epoxy resins, it is desirable to use what is performing high grade-ization by the molecular distillation method etc. The amount of the epoxy resin used chosen from these is five to 30 in resin constituent mass for the liquid crystal closures %. Adhesion dependability improves by the use more than 5 mass %, and the hardenability by optical exposure becomes high by considering as 30% or less.

high by considering as 30% or less.

[0028] (5) curing agents used by this invention are explained. The curing agent used by this invention will not be limited especially if it is a heat latency curing agent. An organic-acid dihydrazide compound, an imidazole and its derivative, a dicyandiamide, aromatic amine, etc. are mentioned concretely. The amount of these curing agents used is 1 or in liquid crystal encapsulant, constituent mass % = 20 mass %. It is possible by carrying out more than 1 mass % to maintain pot life by discovering the adhesion dependability under a high-humidity/temperature condition, and carrying out to below 20 mass %.

[0029] (6) photoinitiators used by this invention are explained. It is not limited but especially the photoinitiator used by this invention can use a well-known ingredient. The following are mentioned concretely.

[0030] Benzophenone, 2, and 2-diethoxy acetophenone, benzyl, benzoyl isopropyl ether, benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, a thioxan ton, etc. can be mentioned concretely.

[0031] These amount used is 0.1 in liquid crystal encapsulant constituent mass % - 5 mass %. By carrying out to more than 0.1 mass %, the hardenability by optical exposure can be given and the hygroscopicity of the quality of a hardened material can be suppressed by carrying out to below 5 mass %.

[0032] This invention can use additives, such as a bulking agent, a coupling agent, an ion trap agent, and an ion exchanger, for each above-mentioned component except if needed.

agent, and an ion exchanger, for each above-mentioned compound. [0033] A bulking agent can be used for the purpose of viscous adjustment, thermal stress reduction of a hardened material, etc. They are a silicon compound, a magnesium carbonate, a barium sulfate, magnesium silicate, and aluminum silicate, zirconium silicate, ferrous oxide, titanium oxide, an aluminum oxide, aluminum hydroxide, zinc oxide, a calcium oxide, potassium titanate, a kaolin, talc, asbestos powder, quartz powder, a mica, a glass fiber, etc. concretely [can choose the inorganic bulking agent to be used from well-known inorganic compounds, and there is especially no constraint, and]. Although there will be especially no limit if the particle diameter of an inorganic bulking agent is range which does not affect a cel gap property, a thing 2 micrometers or less can be used preferably. The amount of the inorganic bulking agent used is 1 mass % ~ 40 mass %. By carrying out to more than 1 mass %, the thermal stress reduction effectiveness can be discovered and it can hold down to activity fitness viscosity by carrying out to below 40 mass %. Since the resin constituent of this invention needs to carry out homogeneity mixing, the resin constituent for the liquid crystal closures is obtained by fully carrying out degassing so that it may fully knead using 3 rolls and there may be no generating of air bubbles into closure resin.

[0034] The resin constituent for the liquid crystal closures obtained as mentioned above is used for the production of a liquid crystal panel. As an example of the operation is explained, the spacer of the panel is first set up beforehand — this resin constituent for the liquid crystal closures — mixing. This resin constituent for the liquid crystal closures is applied to a frame type with a dispenser on one glass substrate using the glass substrate which becomes a pair. The liquid crystal ingredient equivalent to the interior capacity of a panel is dropped within the limit at a precision. The glass of another side is made to counter, after lamination, the amount of 1000–6000mJ is irradiated to ultraviolet rays under pressurization, and a glass substrate is stuck. Further after that, while it has been non-energized, it heats at the temperature of 120 degrees C for 1 hour, and it fully hardens, and a liquid crystal panel is formed.

[0035]

[Example] Hereafter, a typical example explains this invention to a detail.

[Synthetic example 1] The 1000ml 4 opening flask equipped with the synthetic agitator of an elastomer, gas installation tubing, the thermometer, and the cooling pipe was prepared, 600g of bisphenol female mold epoxy resins which have two epoxy groups in intramolecular (Epilcon 830S and Dairipicon Ink & Chemicals, Inc. make), 12g of methacrylic acid, and triethanolamine

1g, and toluene 50g were added, with desiccation air, under bubbling, it was made to react at 110 degrees C for 5 hours, and the double bond was introduced. Next, butyl acrylate 20g, glycidyl methacrylate 20g, divinylbenzene 1g, azobismethylvaleronitrile 1g, and azobisisobutyronitrile 2g were added to this, the polymerization was carried out at 90 more degrees C for 1 hour, and the elastomer was compounded for 70-degree-C 3 hours.

[0036] [Synthetic example 2] The 500ml 4 opening flask equipped with the synthetic agitator of epoxy acrylate, gas installation tubing, the thermometer, and the cooling pipe was prepared, heating stirring of the bisphenol A mold epoxy resin:Epilcon EXA850CR (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) was carried out under bubbling with desiccation air by mixing 200g, methacrylic-acid:50g, and triethanolamine 0.2g for 110-degree-C 5 hours, and epoxy acrylate was obtained.

[0037] The elastomer obtained in the example 1 of [example 1] composition, the epoxy acrylate obtained in the synthetic example 2, Bisphenol A denaturation dimethacrylate, Epilcon 850S, CR805, friend cure-VDH, 1 by Shim-Etzu Chemical Co., Ltd. by the Dalton mixer with the loadings described in Table 1 [Table 1]-1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, a KBM-403(silane coupling agent. After mixing, It fully kneaded using 3 rolls and the resin composition for the liquid crystal closures of viscosity 150 MPa·s (S-1) was obtained. Evaluation as the following liquid crystal closure ingredients was carried out using this S-1.

[0038] The viscosity of 25 degrees C of the resin constituent for the pot-life liquid crystal closures (S-1) is measured, and it is based on the value. S-1 is put into the container made from polyethylene, and is sealed, and it is kept on -10-degree-C fixed conditions. Viscosity was measured after progress and on the same conditions on the 30th, and it judged by the rate of increase.

0 More than less than [more than less than / :10% **10%50%] :50%[0039] 2 Degassing was performed after filling up a ten cc syringe with the resin constituent for the spreading fitness liquid crystal closures (S-1). It drew with the dispenser (shot master; product made from the Musashi engineering). Spreading conditions were performed at the spreading speed of per second 4cm. Superiority or inferiority were judged by the following criteria.

O it oozed out, there was no ***** and the appearance : was also good -- the appearance **: was poor, although it oozed out and there was no *****.

× Ooze out, ~~*****~~ occurs and spreading fitness is remarkably inferior.

z. Ooze out. ***** occurs and spreading fitness is remarkably interior.

[0040] 3 It drew on alkali free glass with the dispenser (shot master: product made from the Musashi engineering) in 1g (S-1) of resin constituents for the bond strength liquid crystal closures. It pressurized after carrying out alignment to the glass substrate which becomes a pair until the gap was set to 5 micrometers. After fixing a gap by the UV irradiation of 200mJ/cm², lamination was completed with 120-degree-C heating of 1 hour. The Peel reinforcement was measured with tensile test equipment (the Inn Tesco make) after storage with the thermostat of 50% of 25-degree-C humidity for 24 hours.

[0041] 4. The cell for electrical property evaluation TFT (thin film transistor) liquid crystal displays of a liquid crystal panel was produced by the same approach as the above, the elevated temperature and the highly humid performance test of 1000 hours were performed under the conditions of 60 degrees C and 95%RH, and the electrical-potential-difference retention after a trial was measured.

[0042] The result of having examined with the ingredient shown in an example 2 - the [example 6] table 1 [Table 1] and loadings was shown in Table 2 [Table 1].

[0043] The result of having examined with the ingredient shown in Table 1 [Table 1] and loadings to the example 1 of a comparison - the [example 6 of comparison] comparison was shown in Table 2 [Table 1].

[0044]

[Table 1]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/02/02

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje

2008/02/02

[illegible]

[0045]

[0045]
[Effect of the Invention] By using the resin constituent for the liquid crystal closures of this invention, correspondence to a liquid crystal dropping method is attained with the property of not causing maintenance of the adhesion dependability at the time of carrying out long duration neglect, and the electro-optics property of liquid crystal, and orientation turbulence under the adhesive property required of an original liquid crystal closure ingredient, and high-humidity/temperature maintained, a liquid crystal panel production process can be shortened and a cost cut becomes possible.

[Translation done.]